

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-238049

(43)Date of publication of application : 23.10.1991

(51)Int.CI. B01J 25/00
C01B 3/32
// C07C 31/04

(21)Application number : 02-031463 (71)Applicant : ASAHI ENG CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1990 (72)Inventor : KOIDE KAZUHITO
TAKEZAWA NOBUTSUNE
KOBAYASHI HARUO

(54) HIGH ACTIVITY METHANOL REFORMING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a methanol reforming catalyst having high H₂ forming speed by developing a specific wt.% of an alloy consisting of Cu, Zn and Al and having a particle size of 100 mesh or less in an alkali solution at 30–60° C.

CONSTITUTION: In preparing a catalyst for obtaining H₂ enriched gas by the reaction of CH₃OH and steam, an alloy with a particle size of 100 mesh or less consisting of Cu 30–50wt.%, Zn 5–40wt.% and Al 30–50wt.% is used as a raw material. This alloy is developed in a 20–40% alkali solution at 30–60° C for 1.5–3.0hr. to prepare a catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-238049

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	⑭ 公開 平成3年(1991)10月23日
B 01 J 25/00	M	8017-4G	
C 01 B 3/32	A	9041-4G	
// C 07 C 31/04		6958-4H	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高活性メタノール改質用触媒

⑯ 特願 平2-31463

⑰ 出願 平2(1990)2月14日

⑱ 発明者 小出 一仁 東京都港区高輪3丁目25番23号 旭エンジニアリング株式会社内
 ⑲ 発明者 竹澤暢恒 北海道札幌市厚別区厚別南5-8-10
 ⑳ 発明者 小林晴夫 北海道室蘭市天神町10-7
 ㉑ 出願人 旭エンジニアリング株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ㉒ 代理人 弁理士 清水猛 外1名

明細書

1 発明の名称

高活性メタノール改質用触媒

2 特許請求の範囲

重量%でCu 3.0~5.0%、Zn 5~40%、Al 3.0~5.0%からなる100メッシュ以下の合金を30~60℃で20~40%のアルカリ溶液中で1.5~3.0時間展開してなる高活性メタノール改質用触媒。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、CH₃OHと水蒸気との反応によって、H₂リッチガスを得るための触媒に関する。

(従来の技術)

従来よりCH₃OHを原料としてH₂を製造することは知られており、各種のCH₃OH改質触媒の改良、開発がすでに進められてきた。

例えば、特開昭58-17836号公報には、多孔質活性アルミナとCuOを700~1000℃で焼成して触媒を精製する記述があり、また、特開昭60-257837号公報には、Cu-Mg-Alを組成とするハイドロタルサイト構造を経由した触媒の記述があり、特許第979116号には、CuO-Cr₂O₃-MnO₂触媒の記述がある。

一方、ZnまたはMn等を酸化物の形で含有するCu系の触媒に関する記述が、特開昭49-47281号公報に記載されている。しかし、これらの触媒は、Co系の酸化物よりなる触媒であって、低温活性に乏しく、H₂生成率はいまだ低く、もっと高いH₂生成率が期待できる高活性触媒の要望が以前より強かった。

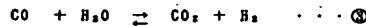
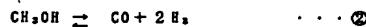
さらに、特開昭63-256136号公報には、Cu-Ni-Znからなるラネー型触媒の記述があるが、この技術による触媒の調製は複雑で、その効果もあまり期待できるものではない。

(発明が解決しようとする課題)

CH_3OH の水蒸気改質反応は、 CH_3OH に対して水蒸気が充分な量存在していれば、巨視的には下記の式にしたがって進行すると考えられている。



また、上記の①式の反応以外にも、副次的に次の反応も進行している。



したがって、 CH_3OH の水蒸気改質反応には、COの副生が避けられず、それも反応温度が上昇するにつれてCOの生成量は増大する。 H_2GAS を目的とする工程においては、 CO_2 よりも除去がむづかしくいろいろな問題が生じやすいCOの発生を如何に抑え込むかがポイントになる。

また、 CH_3OH に対する水蒸気の比率が高いほど②式の反応は起こりにくくなり、CO濃度が低くなるが、大過剰の水蒸気の存在下での反応は熱ロス問題が生じるので、極力低い温度で反応を行わなければならない。要するに、工業触媒としては、低い温度で十分な活性を有し、耐久性に優れ、反応

特開平3-238049(2)

温度が高くなってしまっても、活性が低下しないことが必要条件となる。

本発明は、従来の触媒に比して格段に H_2 生成速度の大きい高活性触媒を提供することをその目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、上記の課題を解決するため研究した結果、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明は、重量%でCu 30～50%、Zn 5～40%、Al 30～50%からなる100メッシュ以下の合金を30～60℃で20～40%のアルカリ溶液中で1.5～3.0時間展開してなる高活性メタノール改質用触媒である。

一般に、固体触媒の活性、固体触媒のあずかる反応速度は、それぞれ触媒の比表面積に比例する。本発明は、Cu-Zn-Alの合金からなる100メッシュ以下の金属触媒をアルカリ溶液中で展開することにより、Cuを多孔質状にして、Cu部分の比表面積を大きくし、従来の銅系触媒と比較して著

- 3 -

- 4 -

しく大きい金属銅比表面積を持つ触媒とし、従来の触媒には見られない高い H_2 生成速度を得ることができたのである。

(実施例)

実施例 A～D

下記の組成の合金を用い、

	組成	重量%
A	Cu・Zn・Al	40・10・50
B	Cu・Zn・Al	30・30・40
C	Cu・Zn・Al	30・20・50
D	Cu・Zn・Al	30・20・50

それぞれ第2表に示すとおりの時間、温度において、NaOH溶液中で展開して触媒を得た。この触媒の展開率は下記のとおりである。

	Zn	Al
A	92%	98%
B	55%	91%
C	94%	97%
D	92%	95%

(触媒の使用試験例)

本発明の前記実施例A、B、C、Dの触媒、本発明に類似の銅系触媒、および公知の触媒を使用して試験評価した。

試験評価方法は、第1図に示すようにして行った。すなわち、 CH_3OH 1および水2を電気ヒーター-10、11でそれぞれ加熱し、反応管3の上部より、それぞれ CH_3OH 供給管4、水蒸気供給管5で反応管3に供給する。反応管3には下部に触媒6、不活性充填材7が二層を形成するように充填されており、反応ガスを反応管3の底部より取り出し、冷却器8で H_2O 、未反応 CH_3OH を除去した後、ガス分析計9でガスの組成を計測する。反応条件は CH_3OH 、 H_2O を電気ヒーター-10、11、12で加熱し、常に220℃を維持し、圧力は0.24 atm とし、 H_2O ・ CH_3OH の混合比はモル比で1.0とした。なお、第1図において、Mは流量計である。

使用した触媒の組成は第1表のとおりであり、第2表に各触媒の展開条件を示した。

- 5 -

—342—

- 6 -

特開平3-238049(3)

第1表 触媒の組成

区分	符号	組成	重量%
本発明の触媒	A	Cu · Zn · Al ₂	40 · 10 · 50
	B	Cu · Zn · Al ₂	30 · 30 · 40
	C	Cu · Zn · Al ₂	30 · 20 · 50
	D	Cu · Zn · Al ₂	30 · 20 · 50
本発明の類似触媒	K	Cu · Zn · Al ₂	15 · 35 · 50
	L	Cu · Zn · Al ₂	50 · 40 · 10
	M	Cu · Zn	30 · 70
	N	Cu · Al ₂	50 · 50
公知の触媒	R	Cu · ZnO · Al ₂ O ₃	30
	S	Cu · Cr ₂ O ₃ · ZnO	30
	T	Cu · ZnO · Al ₂ O ₃	10
	U	Cu · Cr ₂ O ₃ · ZnO	17
	V	Pd · ZrO ₂	10
	W	Cu · CaSiO ₃	30

第2表 触媒の展開条件

符号	NaOH溶液 (重量%)	時間 (HR)	温度 (℃)
A	26.8	2.0	50
B	26.8	2.0	50
C	26.7	2.0	53
D	26.8	2.0	20
K	26.9	2.0	52
L	26.6	2.0	50
M	40.0	0.5	50
N	26.7	2.0	50
R ~ W	未処理		

本発明の触媒A ~ Cにおいては、NaOH約26.7 ~ 26.8%、2時間、約50℃の条件で処理し、Dについてのみ温度を20℃に設定した。

上記のNaOH約26.8%、時間：2.0時間、温度約50℃という条件は、数多くの条件で評価をした結果導き出したもっともH₂生成速度の大き

- 7 -

- 8 -

い展開条件である。

本発明に類似の触媒K ~ Oについても、上記のA ~ Dと同様にNaOH約27%、2時間、約50℃に設定した。ただし、Nについては時間を0.5時間、NaOH40.0%とした。すなわち、高濃度アルカリで短時間処理の効果についてチェックしてみた。

公知の触媒R ~ Wについては、一般に市販されているものであって、そのままの状態で使用した。

上記の条件で触媒を展開した時の展開率は、第3表に示すとおりである。

第3表 触媒の展開率

	展開率 (%)	
	Zn	Al ₂
A	92	98
B	55	91
C	94	97
D	92	95
K	65	88
L	4.8	5.2
M	6.4	0
N	0	100

注1 展開率 = 展開時に溶出した量 / 展開前の量
注2 展開後の触媒はすべて200メッシュ以下の微粉末であった。

第1表記載の触媒を第1図の試験評価方法で比較した結果を第4表に示す。

- 9 -

—343—

- 10 -

第4表 H₂生成速度比較

	H ₂ 生成速度 触媒 g 当たり H ₂ 生成 at 220°C	CO ₂ 選択率 at 220°C
A	89.7	98.6
B	88.8	99.6
C	77.9	94.6
D	87.3	96.7
K	22.5	90.9
L	2.0	100.0
M	0.8	100.0
N	46.1	82.2
R	57.5	99.6
S	48.0	96.5
T	17.7	91.2
U	11.6	97.4
V	22.8	11.6
W	13.6	99.1

特開平3-238049(4)

触媒 g 当たりの H₂生成速度 (H₂生成量 cc/分・触媒 g) については、本発明の触媒 A～D は、公知の触媒 R～W、本発明に類似の触媒 K～O に比べて著しく H₂生成速度が高い。

通常、化学反応における触媒の活性は、触媒単位重量当たりの生成速度で判断するのが普通であるから、上記した触媒 g 当たりの H₂生成速度をみると、本発明の触媒が如何に高活性であるかが分かる。

H₂生成速度と直接的には関係ないが、CO₂ 選択率 (CO₂ / (CO₂ + CO%)) をみると、V を例外として、本発明の触媒と他触媒とはあまり差異がない。CO₂ 選択率が高いということは、一般的に吸収される CO₂ が低いことを意味しており、好ましい傾向である。

以上、詳細に述べたように、本発明の触媒をすでに実用化されている触媒のうち、H₂生成速度の高い触媒を抽出して (R～W) 比較してみても、触媒 g 当たりの H₂生成速度が格段と高いことが分かり、また、CO₂ 選択率については、実用化され

- 1 1 -

- 1 2 -

ている触媒とあまり差異はみられず、逆に言えば、十分に実用的であることが分かる。

8 . . . 冷却器 9 . . . ガス分析計
10,11,12 . . . 電気ヒーター

(発明の効果)

本発明は、重量 % で Cu 3.0 ～ 5.0 %, Zn 5 ～ 40 %, Al 3.0 ～ 5.0 % からなる合金を 100 メッシュ以下に粉碎し、30 ～ 60 ℃ で 20 ～ 40 % のアルカリ溶液中で展開し、Zn、Al 部分を溶解し、Cu 部分を多孔質状にして、その比表面積を大きくすることにより、効率よく H₂ 生成が得られる高活性メタノール改質用触媒であって、反応条件も低温で安定的に H₂ を生成することができる。

代理人 清水 
(ほか 1 名)

4 図面の簡単な説明

第 1 図は触媒の試験評価方法を示す説明図である。

1 . . . CH₃OH 2 . . . H₂O 3 . . . 反応管
4 . . . CH₃OH 供給管 5 . . . H₂O 供給管
6 . . . 触媒 7 . . . 不活性充填材

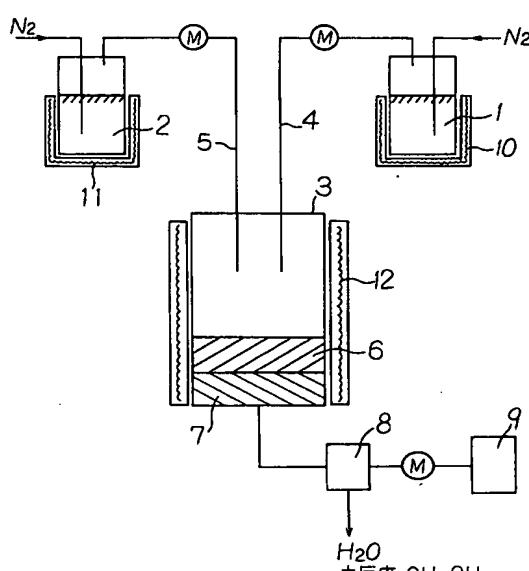
- 1 3 -

—344—

- 1 4 -

特開平 3-238049(5)

第1図



手続補正書

平成2年6月14日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1 事件の表示

特願平2-31463号

2 発明の名称

高活性メタノール改質用触媒

3 補正をする者

事件との関係・特許出願人

旭エンジニアリング株式会社

4 代理人

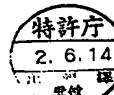
郵便番号105

東京都港区虎ノ門一丁目2番29号虎ノ門座稟ビル5階
(6823)弁理士 清水

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

方式審査



6 補正の内容

明細書の記載を下記のとおり補正する。

(1) 第9頁2行の

「触媒K～O」を

「触媒K～N」と補正する。

(2) 第9頁4行の

「Nについては」を

「Mについては」と補正する。

(3) 第12頁3行の

「触媒K～O」を

「触媒K～N」と補正する。

代理人 清水



(ほか1名)